

放射光 X 線を用いた岩石内部の 微小鉱物の非破壊探索：白金族鉱物を例にして

小木曾 哲^{*,†}・鈴木 勝彦^{*}・鈴木 敏弘^{*}・上杉 健太郎^{**}
竹内 晃久^{**}・鈴木 芳生^{**}

(2008年3月31日受付, 2008年6月26日受理)

Non-destructive search for micrometer-scale minerals from the inside of rock samples with synchrotron radiation X-ray: a case study for platinum-group minerals

Tetsu KOGISO^{*,†}, Katsuhiko SUZUKI^{*}, Toshihiro SUZUKI^{*},
Kentaro UESUGI^{**}, Akihisa TAKEUCHI^{**} and Yoshio SUZUKI^{**}

* Institute for Research on Earth Evolution,
Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology,
2-15 Natsushima-cho, Yokosuka, Kanagawa 237-0061, Japan

** Research and Utilization Division,
Japan Synchrotron Radiation Research Institute,
1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

† Corresponding author, now at: Graduate School of Human and
Environmental Studies, Kyoto University,
Yoshida-nihonmatsu-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

Synchrotron radiation X-ray is characterized by its ultra-high brightness, which is suitable for non-destructive analysis of rock samples at micrometer scale. We have developed new procedures for non-destructively detecting tiny secondary minerals from the inside of rock samples with subtraction imaging and microbeam X-ray fluorescence (μ -XRF) techniques. The subtraction imaging is a method for element mapping through a rock sample, which is deduced from the difference between two X-ray absorption images taken at energies slightly above and below absorption-edge energy of a target element. The effective spatial resolution is ~ 5 to $20 \mu\text{m}$ for platinum-group elements. The μ -XRF is X-ray fluorescent analysis with an X-ray beam of sub-micrometer spot size, which is made with a Fresnel zone plate (FZP) optics. The μ -XRF can detect many elements simultaneously with sub-micrometer spatial resolution. With the subtraction imaging and μ -XRF, we have succeeded in non-destructively detecting small grains of platinum-group minerals from a geological reference material and a natural peridotite sample.

Key words: synchrotron radiation, subtraction method, microbeam, micronugget, platinum group element, qualitative analysis

* 独立行政法人海洋研究開発機構地球内部変動研究センター

〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15

** 財団法人高輝度光科学研究センター利用研究促進部門

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

† 連絡責任者：現在，京都大学大学院人間・環境学研究科

〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町

1. はじめに

近年、様々な分析手法の発達により、岩石試料中の微小な領域の同位体分析や鉱物同定の精度が著しく向上している。それにより、中央海嶺でドレッジされた（形成年代が0 Ma であるはずの）ハンレイ岩から10億年を超える年代をもつジルコンが発見され (Pilot *et al.*, 1998), 1~2 GPa 程度の圧力で形成されたオフィオライトからダイヤモンドが発見される。(Bai *et al.*, 2000; Yang *et al.*, 2007) など、従来の常識では考えられないような副成分鉱物の存在が報告されるようになった。これらの発見は、岩石中の微小な副成分鉱物の詳細な記載・分析が、地球内部のプロセスに対する従来の見方を根本から覆す可能性を持つことを示している。つまり、岩石試料中の微小副成分鉱物の研究は、地球科学に新たな展開をもたらす可能性のある、非常に魅力的な領域である。

岩石中の微小副成分鉱物の研究にとって最大の難関は、目的の鉱物を見つけることである。小さくて（微小）少ない（副成分）ものを探すには、古典的な手法では、多数の薄片試料を顕微鏡観察するか、大量の岩石を粉碎して鉱物分離するなど、非常に手間のかかる手段が必要であった。1トンを超える岩石試料を粉碎して鉱物分離を行った例もある (Bai *et al.*, 2000)。もし、微小で少ない鉱物をもっと効率的に探す手段があれば、副成分鉱物の研究が飛躍的に進展する契機になると期待される。

そこで、新たな手法として有用なのが、放射光 X 線である。放射光 X 線は、輝度と指向性が極めて高いという特徴がある。高輝度であっても、通常の鉱物にはほとんどダメージを与えないため、地質学的試料の非破壊での分析が可能である。こういった特徴を活かせば、厚みのある岩石試料内部の広い範囲を、高い空間分解能で、効率よく分析することができるため、岩石内部にある微小な鉱物を見つけるのに適している。我々のグループでは、大型放射光施設 SPring-8 の放射光 X 線を用いて岩石試料内部に散在する微小な副成分鉱物を非破壊で発見する手法の確立を目指してきた。その結果、標準物質と天然の岩石から、1~10 μm スケールの白金族鉱物を発見することに成功したので、その詳細をここに報告する。

2. 放射光 X 線による非破壊探索

2.1 放射光 X 線の特徴

放射光（ここでは、シンクロトロン放射光のことを指す）は、シンクロトロン加速器内で、ほぼ光速で進む電子が磁場で進行方向を曲げられたときに放射される電磁波のことである。赤外線から X 線までの広い波長領域を含むが、幅広く利用されているのは X 線である。放射光は、極めて輝度が高い（明るい）、指向性が高い（拡がらない）、パルス光である、偏光している、などの特徴がある。また、アンジュレータ（周期的磁場により特定波長の強度を増大させる光源）用に最適化された放射光施設であれば、コヒーレンスの極めて高い光が得られる。このような特徴を利用して、様々な手法で物質の構造解析や組成分析などが行われている。

上に挙げた特徴のなかで、岩石中の微小鉱物を探すのに有用なのは、高輝度・高指向性・高コヒーレンスである。SPring-8では、放射光の輝度は室内実験装置で用いられる X 線管球の発する X 線の 10^{10} 倍以上にも達する。この高い輝度を利用して、光束密度の高い X 線ビームを試料に照射すれば、数 cm を超える厚さの岩石の透過 X 線像（ラジオグラフィ）の撮影や、1 ppm オーダーの微量元素の蛍光 X 線分析が可能である (Nakai *et al.*, 2001)。高指向性については、実用上は平行光線と考えても差し支えないので、空間分解能の高い透過 X 線像を撮影するのに便利である。また、コヒーレンスの高い光は干渉性が高く、集光素子を用いてスポットサイズをサブミクロンまで小さくすることが可能である。

このような放射光 X 線の特徴を活かして、我々は、差分イメージング、および、マイクロビームを用いた蛍光 X 線分析（マイクロ XRF）、の2つの方法で、岩石中の副成分鉱物を効率的に発見する手法を確立してきた (Kogiso *et al.*, 2006; 2008)。以下、それぞれの方法の詳細を解説する。

2.2 差分イメージング

差分イメージングとは、元素の X 線吸収係数が急激に変化する吸収端を利用した元素マッピングの方法である (Flannery *et al.*, 1987; Yamamoto *et al.*, 2000; Ikeda *et al.*, 2004)。試料の X 線透過像を、分析対象元素の吸収端より少し高いエネルギー (I_{hi}) と少し低いエネルギー (I_{lo}) の X 線でそれぞれ1枚ずつ撮影する (Fig. 1)。すると、2枚の X 線透過像の間

で、対象元素を含む部分ではその濃度に比例して吸光度に差がつくが、対象元素を含まない部分では差がつかない。したがって、画像処理により2枚の差分を取れば、対象元素の濃度マップが出来上がる。放射光 X 線を使えば、数 mm から数 cm 厚の岩石試料でも、0.1～10秒程度の露光時間で透過像が撮影できる。また、高解像度 CCD カメラを用いれば、0.5 μm の空間分

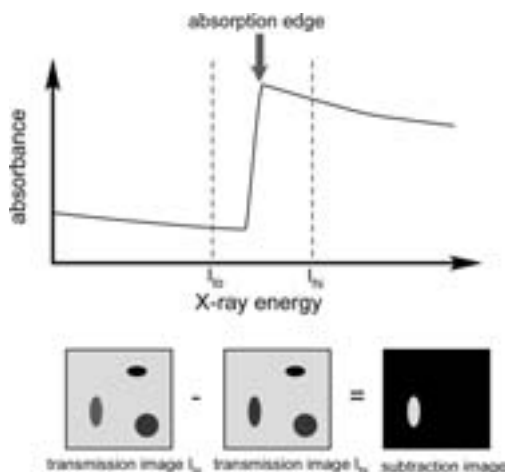


Fig. 1 Principle of subtraction imaging. Subtraction of the transmission image taken at energy I_{hi} from that at energy I_0 produces a distribution map of the element.

解能で (上杉ほか, 2003), 0.5 mm \times 0.5~1.0 mm の範囲を1枚の透過像に収めることができるので (浜松ホトニクス C 4880シリーズの場合), 試料の内部を広い範囲で、1~10 μm オーダーの空間分解能で迅速にマッピングすることができる。

Fig. 2に、合成のテスト試料を用いた差分イメージングの例を示してある。試料は、人工の金属ルテニウム粉末と石英粉末の混合物 (a), および、天然の砂白金 (Fe-Pt 合金・Ir-Os 合金等の混合物) と石英粉末の混合物 (b) を、それぞれ、直径30 mm \times 厚さ3 mm のペレットにしたものである。a の試料ではルテニウムの K 取端 (22.117 keV) の上下 ($I_{hi} = 22.15 \text{ keV} \cdot I_0 = 22.10 \text{ keV}$) で、b の試料ではオスミウムの K 吸収端 (73.871 keV) の上下 ($I_{hi} = 74.04 \text{ keV} \cdot I_0 = 73.74 \text{ keV}$) で、それぞれ透過像を高分解能 CCD で撮影し、画像処理により差分像を作製した。X 線の入射方向は試料に垂直で、露光時間は1秒である。どちらの試料でも、ペレットの内部に散在する金属粒を差分イメージングで明確に検出できている。差分の効果は、b の例で顕著である：高エネルギー側と低エネルギー側のどちらの透過像でも、吸光度の高い粒が複数見えるが、差分像では、オスミウムを含む粒だけがハイライトされ他の粒は見えなくなっている。また、b のペレットを入射 X 線と平行において、直径方向に撮影

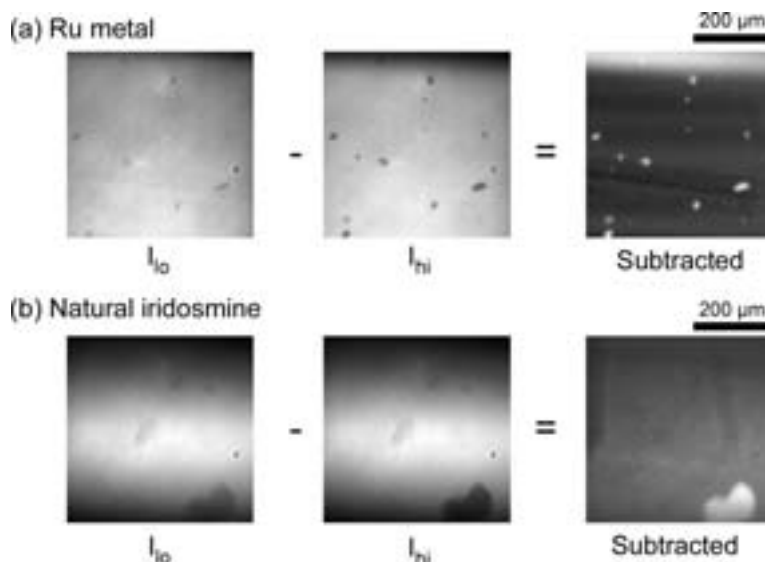


Fig. 2 Subtraction imaging of Ru (a) and iridosmine (b) grains in test samples. Each subtraction image was made by subtracting the absorption image at high energy (I_{hi}) from that at low energy (I_0). The banded or irregular shades in background are artifacts.

した透過像から差分像を作製しても、オスmium含有部分が明確にハイライトされた。つまり、試料の厚さが30 mmであっても、オスmiumの差分イメージングが可能であることが確認された。

このように、差分イメージングは、岩石試料内部に存在する微小な鉱物粒を、厚い試料内部の広い範囲から短時間で見つけ出すのに便利な手法である。ただし、元素に応じて照射するX線エネルギーを変える必要があるため、多くの元素をマッピングするには適していない。また、差分像で十分なコントラストが出るには、対象元素がある程度の大きさに濃集している必要があるため、サブミクロンの粒子や濃度が低いものは見つけるのが困難である。実際に、上記の合成テスト試料では、見つけたい粒子の中に対象元素が数10%以上含まれていても、捉えることができた最小サイズは、ルテニウムで5 μm 、オスmiumで20 μm であった。

2.3 放射光マイクロXRF

放射光マイクロXRFは、数 μm から1 μm 以下のスポットサイズに集光した放射光X線を試料に照射して行う蛍光X線分析である。X線の集光素子には、キャピラリー・ミラー・ゾーンプレート・屈折レンズなどの種類があるが（詳細は駒谷, 2005を参照）、我々が用いているのは、フレネルゾーンプレート（Fresnel zone plate: FZP）と呼ばれるものである。（フレネル）ゾーンプレートとは、X線に対して透明

と不透明の輪帯を交互に同心状に並べた集光素子である。隣あう輪帯を通るX線の光路差が波長の整数倍になるよう作成されているので、単波長のX線を集光することができる。FZPによる集光スポットサイズの現時点での世界最小記録は、硬X線では、SPring-8で達成された31 nmである（Suzuki *et al.*, 2005）。SPring-8での通常のルーチンでは、200 nm以上のスポットサイズが利用できる（Suzuki *et al.*, 2004）。集光されたX線ビームでも十分な光束密度（ 10^{10} photons/s以上）を持っているので、岩石試料の深くまで透過して、内部にある元素の蛍光X線を励起することが可能である。特に、硬X線を用いれば、試料への透過深度も深くなるだけでなく、高いエネルギーの蛍光X線を励起することができるため、より深いところからの情報を得ることが可能となる。試料からの蛍光X線は、通常は半導体検出器（SSD）で検知する。高精度ステージでスポットサイズと同程度の精度で試料を二次元的に動かせば、サブミクロンの空間分解能で、試料の内部を多元素同時にマッピングすることが可能である。

放射光X線を用いたXRF分析で、岩石試料を分析した場合の実際の有効な分析深度を調べるためにテスト分析を行った。その結果をFig. 3に示す（Kogiso *et al.*, 2008）。試料は、1 μm の白金粉末をスライドガラスに乗せ、その上に200 μm 厚のカンラン岩薄片を置いたものである。この試料に対して、スリットで20

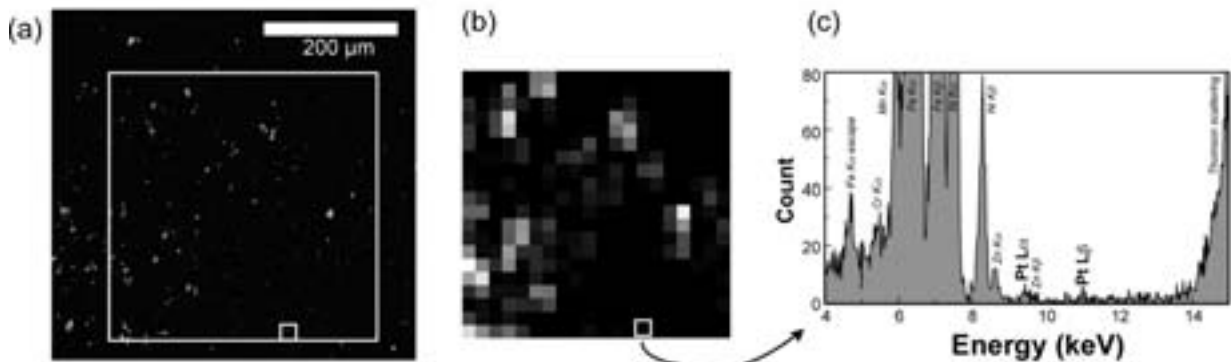


Fig. 3 Results of micro-XRF analysis of the Pt-peridotite test sample. (a) Electron-microprobe Pt element map of the Pt powder on the slide glass before being covered by the peridotite thin section. The larger rectangle shows the area of micro-XRF mapping. The smaller rectangle shows the area where there is an a-few- μm aggregate. (b) Synchrotron micro-XRF map of Pt $L\beta_1$ line of the Pt-peridotite test sample. The X-ray energy was 15 keV, and the spot size was 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$. The accumulation time for each step was 20 seconds. (c) Fluorescent X-ray spectrum of the smaller rectangle area of Fig. 2a~b.

$20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ に成形した $15\ \text{keV}$ の X 線ビームをカンラン岩側から照射し、カンラン岩の後ろにある白金粒子からの蛍光 X 線を検知できるかどうかを試した。 $20\ \mu\text{m}$ ステップ・各ステップ20秒の積算時間で試料を二次元的にスキャンし、SSD の一種であるシリコンドリフト検出器 (SDD) を用いて試料からの蛍光 X 線を検出した。その結果、カンラン岩の後ろからの白金の蛍光 X 線を十分に検出することが可能であることがわかった。白金粉末は、 $1\ \mu\text{m}$ の粒子が単独で散らばっているのではなく、複数の粒子のクラスターとなって不均質に分布しているが (Fig. 3a), その分布が白金の $L\beta_1$ 線のマップとして再現されている (Fig. 3b)。白金の蛍光線の強度は、白金粉末クラスターが小さいほど弱くなるが、最小で数 μm 大のクラスターからも、白金の蛍光 X 線が検出できている (Fig. 3c)。 $113\ \text{keV}$ での分析深度については、試料によるテストは行っていない。元素の吸収係数から計算した $113\ \text{keV}$ の X 線の透過深度は、カンラン岩組成では $3\ \text{mm}$ 程度となる。しかし、実際に分析できる深さは、照射 X 線のエネルギーではなく、目的元素からの蛍光 X 線エネルギーや励起効率に大きく依存する。

このように、放射光 X 線を用いた XRF 分析では、岩石試料中の数百 μm の深さにある数 μm 大の鉱物粒を捉えることが可能である。上のテスト分析では $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ のブロードビームを用いたが、マイクロビームを用いる場合でも、X 線の光束密度はさほど変わらないため (Kogiso *et al.*, 2008), ほぼ同程度の分析が可能であると期待できる。ただし、マイクロビームの場合は、スキャンのステップも小さくする必要があるので、広い範囲の分析には向いていない。例えば $1\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$ の範囲を $1\ \mu\text{m}$ のスポットサイズで $1\ \mu\text{m}$ ステップでスキャンすると、積算時間1秒でも10日以上が必要となり、現実的なビームタイム内では分析不可能である。従って、差分イメージング等で、目的とする微小相がある可能性の高い場所を特定したあとに、その特定場所をマイクロ XRF で細かくスキャンする、といった手順が有効であろう。

3. 岩石試料中の微小白金族鉱物の探索

次に、岩石試料から微小な白金族鉱物を見つけた例を報告する。白金族元素は、地球形成初期の核マントル分離プロセスや、その後の隕石爆撃がマントルの化学組成に与えた影響など、地球内部物質の化学進化を

議論するのに有用な元素である。しかし、白金族元素の地球内部での挙動に関しては未解明な点が多く、マントル中の白金族元素のホスト相さえ十分に特定されていない。白金族元素は、マントルカンラン岩中では Fe-Ni-Cu 硫化鉱物に $1\sim 100\ \text{ppm}$ オーダーで濃集している (Alard *et al.*, 2000; Luguët *et al.*, 2001 など) 一方、微小な白金族鉱物 (白金族元素を主とする金属相や硫化物相など) としても存在している (Keays *et al.*, 1981; Lorand *et al.*, 2008 など)。しかし、Fe-Ni-Cu 硫化鉱物中の白金族元素濃度は、同一の岩石中であっても一桁以上もばらつくことが多く (Alard *et al.*, 2000), また、白金族鉱物は微小で発見例も少ない (Lorand *et al.*, 2008) ため、どちらの相も、マントル中の白金族元素をどの程度担っているのか、またホストとしてどれほど普遍的であるかは不明である。白金族元素を用いた地球内部の化学進化プロセスの議論を進展させるには、白金族元素の主要ホスト相を特定して記載し、その起源や成因を解明することが不可欠である。

白金族元素のホスト相を特定するといっても、白金族元素が必ずしも微小な鉱物に濃集しているとは限らない。マントル中の主要鉱物に薄く広く分配されている可能性も否定できない。しかし、カンラン岩から微小な白金族鉱物が実際に発見されていること、また、カンラン岩の白金族元素濃度の分析時にしばしば「ナゲット効果」(後述)が見られること (Meisel and Moser, 2004) から、微小鉱物に濃集している可能性は十分に高いと考えられる。そこで我々は、まず、白金族元素に濃集した相を岩石中から効率よく見つけ出す手法を確立することを考えた。そして、非破壊で効率よく微小鉱物を見つけれられる手段として行き着いたのが、差分イメージングと放射光マイクロ XRF であったわけである。そして、様々な試行錯誤の結果、この2つの手法を用いて、標準物質と天然のカンラン岩から、微小な白金族鉱物を発見することに成功した (Kogiso *et al.*, 2006; 2008)。

3.1 標準物質 PTC-1a 中の白金ナゲット

分析に用いられる岩石や鉱物の標準物質は、多くのものは粉末試料として供給されている。当然ながら、それらの粉末はできるだけ均質になるように作成されている。しかし、白金族元素の場合、数グラムのフラクションを複数回分析した際に不均質が報告されることがしばしばある (Meisel and Moser, 2004)。これは、白金族元素が微小な塊 (ナゲット) として試料中

に不均質に分布していること（ナゲット効果）が原因であると考えられている。そこで我々は、ナゲット効果の原因となる微小な白金族鉱物が実際に標準物質に含まれているかどうかを、差分イメージングによって確認することを試みた。

差分イメージングの実験は、SPring-8のBL 20 XUにて行った。BL 20 XUでは、アンジュレーター光源から出るX線をSiの二結晶分光器で単色化して利用している。アンジュレーターは、磁場周期長26 mmの真空封止ハイブリッドタイプと呼ばれるものが使われており、7.62 keV以上の全エネルギー領域をカバーしている。二結晶分光器は、第一結晶の結晶格子面を111面と511面の2方位で切り替えて利用できるため、7.62 keVから113 keVの間のエネルギーが利用可能である。また、アンジュレーター光源であるため、X線のビーム断面が小さくて光束密度が高く、光源から80 mの位置にある第一実験ハッチで、縦0.7 mm×横1.4 mmのビームサイズで最高 10^{13} photons/sの光束密度が実現されている（Suzuki *et al.*, 2004）。このように、100 keV超までの高いエネルギーのX線を高い光束密度で利用できるため、厚い岩石試料中の重元素を差分イメージングで捉えたり、重元素のK線でXRF分析したりするのに適している。

今回の分析で用いた標準試料は、白金族元素の標準物質のひとつであるPTC-1a（CANMET-MMSL）で、主に黄銅鉱・ペントランド鉱・磁硫鉄鉱からなる硫化鉱物の混合物粉末である。全岩の白金族元素濃度は、パラジウム4.48 ppm、白金2.72 ppm、ロジウム0.33 ppmである。ちなみに、PTC-1aに関してナゲット効果による白金族元素濃度の不均質性は報告されていない（Bowman *et al.*, 1999）。差分イメージングには、約8 gのPTC-1aの粉末を直径30 mmの塩化ピニ

ルのリングに詰めてハンドプレスで約3 mm厚のペレットに成型したものをを用いた。ビームラインでの分析機器とサンプルの配置をFig. 4に模式的に示してある。X線を試料に垂直に照射し、その後ろ側にあるCCDカメラで透過像を撮影する。カメラの視野は $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ である。

差分イメージングでは、高エネルギー側の差分像と低エネルギー側の差分像のコントラストができるだけ大きくなるよう、目的の元素の吸収端前後でできるだけ吸収率の高いエネルギーを I_{hi} 、できるだけ吸収率の低いエネルギーを I_{lo} として選択する必要がある（Fig. 1）。そこで、実際の標準物質を撮影する前に、白金箔を用いて白金のK吸収端（78.395 keV）付近のX線吸収微細構造（XAFS）スペクトルを測定した。30 μm 厚の白金箔試料に垂直にX線を入射し、X線のエネルギーを変えながら入射X線と試料を透過したX線の強度を測定した。得られた白金のXAFSスペクトルから、吸収コントラストが最大になるよう、 I_{hi} の値を78.54 keV、 I_{lo} の値を78.30 keVとした。

次に、PTC-1aのペレットについて、試料を高精度ステージで450 μm ずつずらしながら、 I_{hi} のエネルギーで1カ所当たりの露光時間1秒で9 mm×9 mmの範囲を撮影した。その透過像の中から、特に吸収の強い部分のあった場所を数カ所選びだし、それぞれの場所について、 I_{hi} と I_{lo} それぞれのエネルギーで透過像を露光時間30秒で撮影した。そして、コンピュータによる画像処理により、差分像を作製した。得られた差分像を解析した結果、差分撮影をした数カ所のうち1カ所から、白金の濃集部分が見つかった（Fig. 5a）。差分像で50 μm 大の部分明確にハイライトされており、この部分に白金濃集相が存在することを示している。

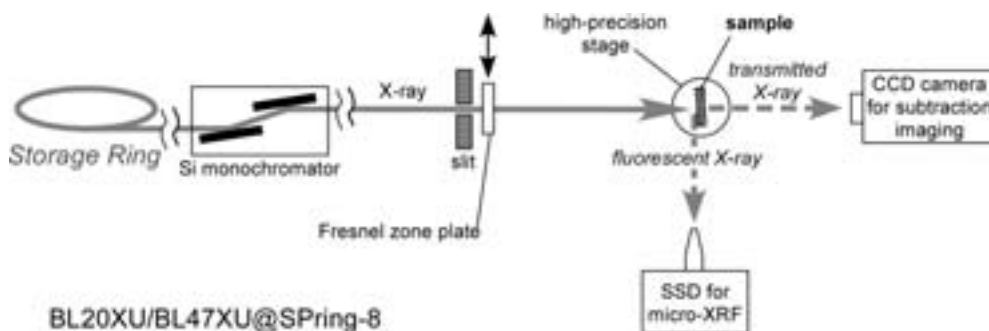


Fig. 4 Schematic illustration of the configuration of subtraction imaging and micro-XRF analysis at beamlines BL 20 XU and BU 47 XU, SPring-8.

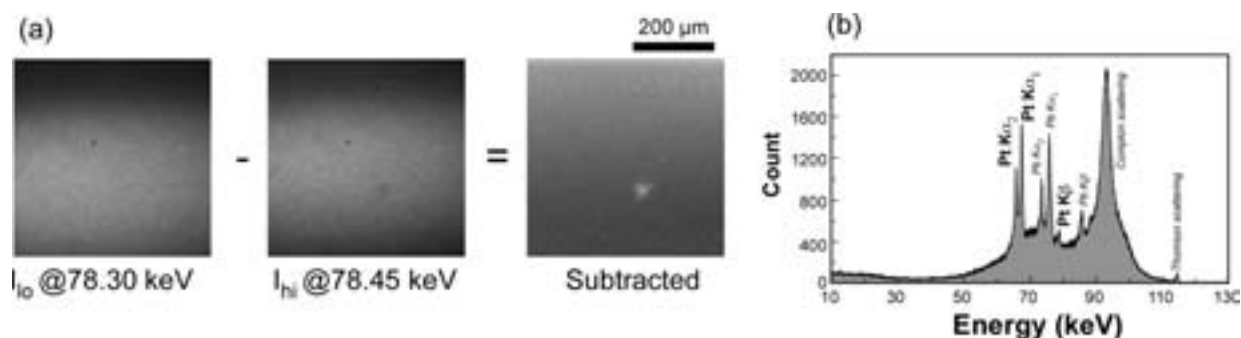


Fig. 5 (a) Subtraction imaging of Pt for the pellet sample of PTC-1a. A highlighted area in the subtraction image indicates that there is a $\sim 50 \mu\text{m}$ -size Pt nugget. (b) Fluorescent X-ray spectrum of the Pt nugget.

この白金濃集相とその周囲を、エネルギー113 keV・スポットサイズ $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ のX線でXRF分析を行ったところ、差分イメージングでハイライトされた部分だけから白金K線のピークが検知され (Fig. 5b), 差分イメージングが確実に白金濃集相だけを捉えていることが再確認できた。なお、113 keVのエネルギーを選んだのは、入射X線のコンプトン散乱のピークが白金K線のピークを隠してしまうことを避けるために、白金K線のエネルギー(66.83~75.75 keV)より数十keV以上高い入射エネルギーが必要だったためである (Fig. 5b)。113 keVでは、白金・イリジウム・オスミウムのK線は効率よく励起できるが、軽い白金族元素 (ルテニウム・ロジウム・パラジウム) のK線 (19~24 keV付近) や、白金族元素にともなうことの多い砒素のK線 (10.5~11.8 keV) の励起効率は著しく低い。したがって、これらの元素がこの濃集相に含まれているかどうかは、Fig. 5bのプロファイルだけでは判別できない。ただし、少なくともイリジウムとオスミウムは、含まれていたとしても非常に濃度が低いと言える。

差分イメージングでは、発見した白金濃集相の鉱物までは同定できないため、酸分解によって白金濃集相を分離して、電子線マイクロプローブによる定性分析で鉱物を同定することを試みた。PTC-1a粉末の別のフラクション0.10 gに12 NのHClを7.0 ml加え、2日間180°Cのホットプレート上で酸分解した。その残渣を電子線マイクロプローブで定性分析したところ、ケイ酸塩と少量のCo-Ni-Fe砒素硫化物に混じって、白金と砒素だけからなる $30 \mu\text{m}$ 大の鉱物粒が1粒見つかった。この2元素以外に検出できた元素がないた

め、この鉱物は砒白金鉱 (PtAs_2) と考えられる。その他に、ロジウムを含む砒素硫化物も見つかったが、大きさが $3 \mu\text{m}$ 以下と小さく、正確な組成までは決定できなかった。いずれにせよ、PTC-1aには、数十 μm 大の砒白金鉱が含まれていることが明らかになった。酸分解したものは、差分イメージングしたものとは別のフラクションであるが、大きさ、元素の組み合わせから考えて、差分イメージングで捉えた白金濃集相は砒白金鉱であった可能性が高い。蛍光X線プロファイル (Fig. 5b) で砒素のピークが見られないのは、上述したように、113 keVでは砒素の蛍光X線励起効率が著しく低いことが原因と考えられる。

酸分解した0.1 gのフラクション中に $30 \mu\text{m}$ 大の砒白金鉱があると、それが担う白金の濃度は、砒白金鉱を球体と仮定すると約1 ppmとなる。一方、差分イメージングした $9 \text{ mm} \times 9 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ の範囲 (重量にして約0.9 g) 中の $50 \mu\text{m}$ 大の砒白金鉱が担う白金濃度は0.4 ppm程度であり、その差は全岩の白金濃度 (2.72 ppm) の20%以上である。したがって、PTC-1aの白金濃度を0.1 g程度のフラクションで繰り返し分析した場合、数十%以上のナゲット効果が現れる可能性がある。PTC-1aの分析証明書 (Bowman *et al.*, 1999) によれば、白金族元素に関しては、25 gフラクションを原子吸光法によって44回繰り返し分析することによって均質性を確認したとあるので、0.1 gという少量のフラクションの分析でナゲット効果が現れたとしても矛盾はない。

このように、差分イメージングによって、均質な粉末であるはずのPTC-1aから、白金ナゲットを実際に発見することに成功した。酸分解でも白金ナゲットを見つけることができたが、両手法で要した時間を比較

してみると、差分イメージングの優位さがわかる。酸分解では、0.1 g の試料を分解するのに2日間、その残渣を樹脂固定して研磨し、電子線マイクロプローブで観察するのに1日、という時間がかかった。それに対し差分イメージングでは、約0.9 g から白金濃集相を見つけるのに要した時間は、広範囲の粗いスキャンとその後の細かいスキャンの時間をあわせても1時間程度であった。したがって、ペレット全体 (約8 g) をスキャンするのに必要な時間は10時間程度ということになる。また、差分イメージングでは、試料を全く破壊する必要がないため、酸に弱い鉱物であっても発見することが可能である。ただし、差分イメージングで捉えられる白金濃集相は、20 μm 程度より大きいものであり、次の段で述べるような1 μm サイズの白金族鉱物の発見には、いまのところ利用できない。実際に我々は、カンラン岩を差分イメージングで分析したが、白金族元素の濃集部分を発見することはできなかった。

3.2 カンラン岩中の微小白金族鉱物

カンラン岩中の微小白金族鉱物については、上に述べたように既に1980年代に最初の発見があり (Keays *et al.*, 1981), その後、いくつかのカンラン岩体や捕獲岩からの発見例がある (Ohnenstetter, 1992; Luguet *et al.*, 2007; Lorand *et al.*, 2008など)。しかし、これらはいずれも、電子顕微鏡による岩石薄片表面の観察によって発見されたものであり、発見するまでには大量の薄片を観察しなくてはならなかった (Lorand *et al.*, 1999)。また、そうして発見された白金族鉱物は、いずれも、1 μm 以下から10 μm 程度の大きさであった。このような微小な鉱物であれば、差分イメージングではなく、放射光マイクロ XRF を用いて、薄片の表面観察よりもはるかに効率的に発見することができる。

マイクロ XRF 分析には、SPring-8の BL 20 XU および BL 47 XU を利用した。BL 47 XU では、BL 20 XU と同様に、アンジュレーター光源から出る X 線を Si の二結晶分光器で単色化して利用している。アンジュレーターは、磁場周期長32 mm の標準型真空封止タイプと呼ばれるものが使われており、5.9 keV から18.9 keV までのエネルギー領域をカバーしている。二結晶分光器の第一結晶は、111面方向のみ利用可能なため、利用できる X 線エネルギーは、5.2 keV から37.7 keV である。BL 20 XU ほどの高エネルギーは利用できないが、X 線の光束密度が BL 20 XU より

高いため、より微量な元素の XRF 分析に適している。

過去にカンラン岩から発見された白金族鉱物は、ほとんどが Fe-Ni-Cu 硫化鉱物に密接にともなっている。そこで我々も、カンラン岩中の Fe-Ni-Cu 硫化鉱物に焦点を当てた分析を行った。分析した試料は、北海道、幌満カンラン岩体の下部 (Lower Zone) の大半を占める Main Harzburgite-Lherzolite 系列のスピネルレールゾライト (1102-1A) である。全岩の白金族元素濃度は、オスミウム3.24~4.00 ppb, イリジウム3.36~3.76 ppb, 白金6.78~7.46 ppb である (2回の繰り返し分析: Kogiso *et al.*, 2008)。この試料をスライドガラスに貼付けて約150 μm 厚の薄片に加工した。分析機器と試料の配置は差分イメージングと基本的に同じであるが (Fig. 4), 試料からの蛍光 X 線を効率よく検知するために、試料は X 線ビームに垂直な面から5~15°傾けてある。X 線のエネルギーは、オスミウム・イリジウム・白金の L 線を効率よく励起できるよう、これらの元素の L 吸収端 (11~14 keV 付近) よりも高い15 keV を選んだ。まず、スリット成形しただけの20 μm × 20 μm のブロードビームで、5~50 μm 大の Fe-Ni-Cu 硫化鉱物をスポット分析した。積算時間は100~4000秒である。全部で16粒の Fe-Ni-Cu 硫化鉱物を分析し、その中の二つから、オスミウム・イリジウム・白金の L 線を検出した。その二つの Fe-Ni-Cu 硫化鉱物について、FZP でスポットサイズ1.0 μm × 0.65 μm に集光したマイクロビームで、1 μm ステップで二次元スキャンを行った。積算時間は、1ステップあたり10秒である。

Fig. 6に、マイクロ XRF のスキャン結果を元素マップとして示してある。図から明らかなように、白金族元素が1~10 μm 大の部分に濃集しており、これらの Fe-Ni-Cu 硫化鉱物に微小な白金族鉱物が含まれていることを示している。見つかった微小白金族鉱物は全部で9粒である (Kogiso *et al.*, 2008)。元素の組み合わせは、Os-Ir-Pt・Pt-Au・Pt-Bi・Os-Ir などである。これらの組み合わせは、Pt-Au 以外は、過去にカンラン岩から見つかった白金族鉱物のものと類似している (Lorand *et al.*, 2008)。その類似性から推察すると、我々のサンプル中の白金族鉱物は、硫化鉱物・テルル化物・金属のいずれかとして存在していると考えられる。Pt-Au の組み合わせについては、白金鉱床からの報告例があるが、カンラン岩から発見したのは我々が最初である (Kogiso *et al.*, 2008)。この9粒の白金族

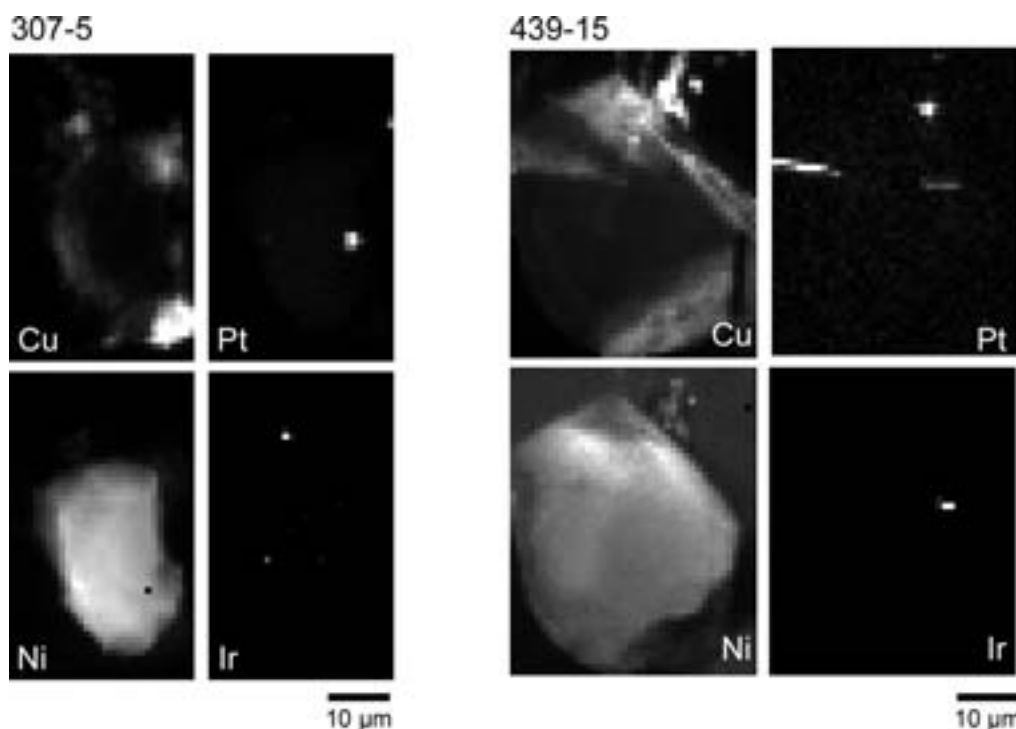


Fig. 6 Micro-XRF mapping for Cu, Ni, Pt, and Ir in the two Fe-Ni-Cu sulfides (307-5 and 439-15) in the Horoman lherzolite 1102-1 A. The pixel size is $1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$, which is the same as the step size of scan. The accumulation time was 10 second for each step.

鉱物が担う白金族元素の量は、すべてが硫化鉱物あるいは金属と仮定し、粒の厚さが $1\sim 2 \mu\text{m}$ 程度として計算すると、オスmium・イリジウム・白金いずれも 100 pg 前後となる。これは、薄片全体の各元素の量の10%程度に相当する。白金族鉱物が薄片の他の部分にどの程度含まれているのかが不明なため、このレールズライト全体の白金族元素量に対して白金族鉱物が占める割合はわからないが、10%という数字は、決して無視できない量の白金族元素が微小な白金族鉱物として存在することを示している。

今回の測定で用いた 15 keV のX線では、軽い白金族元素（ルテニウム・ロジウム・パラジウム）は分析できていない。その理由は、 15 keV ではこれらの元素のK線を励起できず、L線は励起できても、そのエネルギーが低すぎて試料自身と空気中のアルゴンに吸収されてしまって検出器まで到達しないためである。白金族鉱物に含まれることの多いいくつかの半金属元素（アンチモン・テルル）も、同様の理由で検出できていない。そのため、見つかった白金族鉱物のすべての元素組み合わせは今のところわからない。また、FZPを用いた集光では、エネルギーによって焦

点距離が変わってしまうため、エネルギースキャンによるXAFSプロファイルの測定には不適である。そのため、発見した微小相中の白金族元素の化学種をXAFSによって同定することは行わなかった。

我々がこれまでに放射光マイクロXRFによって分析した試料は、たった1枚である。たった1枚の薄片を分析しただけで、その中から $1\sim 10 \mu\text{m}$ サイズの白金族鉱物を9粒も発見することができた。これは、 $1 \mu\text{m}$ 以下のスポットサイズで試料の内部数百 μm の深さまで透過して分析が出来る放射光マイクロXRFであったからこそ実現できたことである。なぜなら、この9粒の白金族鉱物は、すべて薄片の内部に存在し、表面には露出していないため、これまでのような電子顕微鏡による表面分析では決して発見できないからである。

4. まとめ：応用と今後の課題

以上の例からわかるように、放射光X線を用いた差分イメージングとマイクロXRF分析は、岩石内部に含まれる数十 μm 以下の微小副成分鉱物を効率よく非破壊で発見するのに非常に便利な手法である。した

がって、白金族鉱物だけでなく、様々な種類の副成分鉱物を岩石試料から発見するのに利用できる。差分イメージングでは、数 μm より大きい鉱物粒を岩石試料の広い範囲から迅速に探し出すのに適しているし、マイクロXRFでは、探す範囲は狭くなるが、サブミクロンサイズの粒子も検知することができる。どちらの手法も、試料表面に露出していないものを非破壊で探索することができるので、量の少ない副成分鉱物を探すのに便利である。たとえば、玄武岩に含まれるジルコンや硫化鉱物などを探すのにも有用であるし、それらのモード組成を正確に決定することにも利用できる。また、我々が対象としている白金族元素以外にも、タングステン・レニウム・希ガスなど、地球化学的に重要でありながら岩石中でどこに存在しているのかがはっきりしない元素はいくつかある。これらの元素についても、我々と同様の手順でホスト鉱物や濃集部分を特定することができる。それ以外にも、鉱石中からレアメタルなどの有用元素・鉱物の濃集部分を特定する、といった用途も考えられる。

ただし、差分イメージング・マイクロXRFのどちらも、軽いマトリックス中に重い微小相が含まれている場合には適しているが、逆の場合には向いていない。差分イメージングの場合は、探したい微小相自体が十分なX線吸収コントラストを作り出す必要があるため、微小相よりマトリックスの方が重い場合、マトリックスによるX線吸収が大きくなってしまい、微小相による吸収コントラストが見え難くなる。マイクロXRFの場合は、マトリックスが重いと、微小相からの蛍光X線がより多くマトリックスに吸収されてしまうため、微小相を見つけることが難しくなる。また、対象とする元素が軽いほど、必要とするX線のエネルギーが低くなって試料への透過深度が浅くなるため、厚い試料を透過して分析することができなくなる。標準の岩石薄片(30 μm)よりも厚い試料での分析を行うには、鉄よりも重い元素でないといふ現実的には難しいであろう。

放射光X線を用いた差分イメージングおよびマイクロXRFによる分析は、「非破壊」「微小領域」「高効率」という3つの利点を合わせ持つという点で、他の分析手法を圧倒している。しかし、大型の放射光施設が必要なため、限られた時間でしか利用できない、という欠点がある。その点を考えると、両手法をさらに迅速化・効率化すること、つまり、より小さい粒をより迅速に分析できるようにすることが、今後の最大

の課題である。また、地球化学研究にとってより有効で応用範囲の広い分析手法とするためには、定量分析を実現することが重要である。

迅速化と定量化、どちらを目指すにしても、様々な試料・元素に対して、最適な分析条件や分析機器の配置を探す必要がある。そのためには、現状のように、限られたビームタイムで汎用の実験ハッチを利用した分析をするのではなく、地球化学分析専用で使用できる実験ハッチをSPring-8等に確保できるのが理想である。これは、簡単に実現できることではないが、地球化学分野での利用者が増えて、より多くの成果を出せるようになれば、決して不可能なことではない。

これまで、放射光X線を用いた手法は、XAFSを除いて地球化学分野の研究者にはなじみが薄かったが、実際には、地球化学研究にこそ必要だと思われる技術は数多くある。ここで紹介した手法以外にも、放射光には実に様々な利用の仕方があり、その応用範囲は驚くほど広い。この論文をきっかけに、ぜひ多くの地球化学研究者の方々に放射光X線の威力と魅力を知っていただきたいと思う。多くの地球化学研究者が、様々な視点で放射光にアプローチすることにより、これまでになかった新しい手法や方法論が開発され、それにより新たなサイエンスが生まれれば、我々にとって望外の喜びである。

謝 辞

大阪大学の土山明教授にはSPring-8での実験に際し多くの助言を頂いた。東京工業大学の高橋栄一教授および佐藤桂研究員には、電子線マイクロプローブ分析でお世話になった。北海道大学の新井田清信准教授には、幌満カンラン岩の試料を提供していただいた。高橋嘉夫氏と横山哲也氏には、建設的な査読コメントをいただいた。以上の方々に深く感謝申し上げます。放射光X線を用いた分析は、すべてSPring-8で行われた(課題番号:2004 B 0124-ND 2 b-np・2005 A 0413-ND 2 b-np・2005 B 0166・2006 A 1347・2006 B 1101)。

引用文献

- Alard, O., Griffin, W. L., Lorand, J. P., Jackson, S. E. and O'Reilly, S. Y. (2000) Non-chondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulfides. *Nature* **407**, 891-894.
- Bai, W., Robinson, P., Fang, Q., Yan, Y. J. B., Zhang,

- Z., Hu, X., Zhou, M. and Malpas, J. (2000) The PGE and base-metal alloys in the podiform chromitites of the Luobusa ophiolite, southern Tibet. *Canadian Mineralogist* **38**, 585–598.
- Bowman, W. S., Leaver, M. E. and Salley, J. (1999) PTC-1 a: Certification of a copper-nickel concentrate containing noble metals. Division Report CCRMP 99-1 E, 24 pp, Canada Centre for Mineral and Energy Technology.
- Flannery, B. P., Deckman, H. W., Roberge, W. G. and D'Amico, K. L. (1987) Three-Dimensional X-ray Microtomography. *Science* **237**, 1439–1444.
- Ikeda, S., Nakano, T., Tsuchiyama, A., Uesugi, K., Suzuki, Y., Nakamura, K., Nakashima, Y. and Yoshida, H. (2004) Nondestructive three-dimensional element-concentration mapping of a Cs-doped partially molten granite by X-ray computed tomography using synchrotron radiation. *American Mineralogist* **89**, 1304–1312.
- Keays, R. R., Sewell, D. K. B. and Mitchell, R. H. (1981) Platinum and palladium minerals in upper mantle-derived lherzolites. *Nature* **294**, 646–648.
- Kogiso, T., Suzuki, K., Suzuki, T., Uesugi, K., Takeuchi, A. and Suzuki, Y. (2006) Search for platinum-group element nuggets in terrestrial rock samples using synchrotron radiation X-ray absorption and fluorescence imaging. *EOS, Transactions, American Geophysical Union*, 87 (36), *Joint Assembly Supplement, Abstract U 41 B-01*.
- Kogiso, T., Suzuki, K., Suzuki, T., Shinotsuka, K., Uesugi, K., Takeuchi, A. and Suzuki, Y. (2008) Detecting micrometer-scale platinum-group minerals in mantle peridotite with microbeam synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9, 10.1029/2007 GC 001888.
- 駒谷慎太郎 (2005) X線顕微鏡. 中井泉編, 蛍光 X線分析の実際. 朝倉書店, 126–135.
- Lorand, J. -P., Pattou, L. and Gros, M. (1999) Fractionation of platinum-group elements and gold in the upper mantle: a detailed study in Pyrenéan orogenic lherzolites. *Journal of Petrology* **40**, 957–981.
- Lorand, J. -P., Luguët, A., Alard, O., Bezos, A. and Meisel, T. (2008) Abundance and distribution of platinum-group elements in orogenic lherzolites; a case study in a Fontete Rouge lherzolite (French Pyrénées). *Chemical Geology* **248**, 174–194.
- Luguët, A., Lorand, J. -P. and Seyler, M. (2003) Sulfide petrology and highly siderophile element geochemistry of abyssal peridotites: a coupled study of samples from the Kane Fracture Zone (45°W 23°20 N, MARK Area, Atlantic Ocean). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 1553–1570.
- Luguët, A., Shirey, S. B., Lorand, J. -P., Horan, M. F. and Carlson, R. W. (2007) Residual platinum-group minerals from highly depleted harzburgites of the Lherz (France) and their role in HSE fractionation of the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 3082–3097.
- Luguët, A., Alard, O., Lorand, J. -P., Pearson, D. G., Ryan, C. and O'Reilly, S. Y. (2001) Laser-ablation microprobe (LAM) -ICPMS unravels the highly siderophile element geochemistry of the oceanic mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **189**, 285–294.
- Meisel, T. and Moser, J. (2004) Reference materials for geochemical PGE analysis: new analytical data for Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and Re by isotope dilution ICP-MS in 11 geological reference materials. *Chemical Geology* **208**, 319–338.
- Nakai, I., Terada, Y., Itou, M. and Sakurai, Y. (2001) Use of highly energetic (116 keV) synchrotron radiation for X-ray fluorescence analysis of trace rare-earth and heavy elements. *Journal of Synchrotron Radiation* **8**, 1078–1081.
- Ohnenstetter, M. (1992) Platinum-group element enrichment in the upper mantle peridotites of the Monte Maggiore ophiolitic massif (Corsica, France): mineralogical evidence for ore-fluid metasomatism. *Mineralogy and Petrology* **46**, 85–107.
- Pilot, J., Werner, C. -D., Haubrich, F. and

- Baumann, N. (1998) Palaeozoic and Proterozoic zircons from the Mid-Atlantic Ridge. *Nature* **393**, 676–679.
- Suzuki, Y., Takeuchi, A., Takano, H. and Takenaka, H. (2005) Performance test of Fresnel zone plate with 50 nm outermost zone width in hard X-ray region. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, 1994–1998.
- Suzuki, Y., Uesugi, K., Takimoto, N., Fukui, T., Aoyama, K., Takeuchi, A., Takano, H., Yagi, N., Mochizuki, T., Goto, S., Takeshita, K., Takahashi, S., Takahashi, S., Ohashi, H., Furukawa, Y., Ohata, T., Matsushita, T., Ishizaka, Y., Yamazaki, H., Yabashi, M., Tanaka, T., Kitamiura, H. and Ishikawa, T. (2004) Construction and commissioning of a 248 m-long beamline with X-ray undulator light source. In: *AIP Conference Proceedings* (ed. T. Warwick *et al.*), pp. 344–347, American Institute of Physics.
- 上杉健太郎, 八木直人, 鈴木芳生, 高野秀和, 竹内晃久, 梅谷啓二 (2003) 高空間分解能 X 線検出器. *放射線*, **29**, 17–20.
- Yamamoto, K., Watanabe, N., Takeuchi, A., Takano, H., Aota, T., Fukuda, M. and Aoki, S. (2000) Mapping of a particular element using an absorption edge with an X-ray fluorescence imaging microscope. *Journal of Synchrotron Radiation* **7**, 34–39.
- Yang, J. -S., Dobrzhinetskaya, L., Bai, W. -J., Fang, Q. -S., Robinson, P. T., Zhang, J. and Green, H. W. (2007) Diamond- and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite, Tibet. *Geology* **35(10)**, 875–878.

この原稿の内容は、平成19年9月21日 2007年度日本地球化学会年会にて発表されたものである。